

10111200/4/ 0 1 0 0 1 4

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPO 4 / 13314

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 56 099.8

Anmeldetag:

27. November 2003

Anmelder/Inhaber:

Covion Organic Semiconductors GmbH,
65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung:

Organisches Elektrolumineszenzelement

IPC:

H 01 L, C 07 D, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Brosig

Beschreibung

5 Organisches Elektrolumineszenzelement

Organische und metallorganische Verbindungen finden Einsatz als funktionelle Materialien in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können. Bei den auf organischen Komponenten basierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios mit "organischem Display" der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überbügeln.

20 Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Hier ist nicht nur die Entwicklung der metallorganischen Verbindungen selbst von Bedeutung, sondern vor allem auch von weiteren speziell hierfür benötigten Materialien, wie beispielsweise Matrix- oder Lochblockiermaterialien.

35 Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Drucktechniken aufeinander aufgebracht werden. Für phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind diese Schichten im Einzelnen:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolie);
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO);

3. Lochblockierschicht (Hole Injection Layer = HIL); z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren;
 4. Lochtransporterschicht(en) (Hole Transport Layer = HTL); üblicherweise auf Basis von Triarylaminderivaten, z. B. 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di-(1-naphthyl)-N,N''-diphenylbenzidin (NPB) als zweite Schicht;
 5. Emissionsschicht(en) (Emission Layer = EML); üblicherweise bei phosphoreszierenden Devices aus einem Matrixmaterial, z. B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP), das mit einem Phosphoreszenzfarbstoff, z. B. Tris(phenylpyridyl)-Iridium (Ir(ppy)₃) oder Tris(2-benzothienophenylpyridyl)-Iridium (Ir(BTP)₃), dotiert ist;
 6. Lochblockierschicht (Hole Blocking Layer = HBL); üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolinato)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BAIq);
 7. Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer = ETL); meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat (AlQ₃);
 8. Elektroneninjektionsschicht (Electron Injection Layer = EIL, auch Isolatorschicht = ISL genannt); dünne Schicht aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF;
 9. Kathode: in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit, so z. B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In, Mg/Ag.
- Je nach Deviceaufbau können auch mehrere dieser Schichten zusammenfallen, bzw. es muss nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein.
- 25 Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen, um hochwertige Vollfarbanwendungen zu ermöglichen:
1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch zu gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
 2. Aus der kurzen Lebensdauer ergibt sich ein Folgeproblem: Gerade für Vollfarbanwendungen ("full-colour displays") ist es besonders schlecht, wenn die einzelnen Farben unterschiedlich schnell altern, wie dies derzeit der Fall ist. Dies führt dazu, dass es schon vor Ende der Lebensdauer (die in der Regel durch einen Abfall auf 50 % der Anfangshelligkeit definiert ist) zu einer deutlichen Verschiebung des Weißpunkts kommt, d. h. die Farbtreue der Darstellung im Display wird schlechter. Um dies zu umgehen, definieren einige Displayhersteller die Lebensdauer als 70 % oder 90 % Lebensdauer (d. h. Abfall der Anfangshelligkeit auf 70 % bzw. auf 90 % des Anfangswerts). Dies führt jedoch dazu, dass die Lebensdauer noch kürzer wird.

3. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Leistung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenzvorrichtungen schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber gerade in diesem Fall aufwändiger und teurer.
4. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs recht und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern.
5. Die Effizienz, insbesondere die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W), von phosphoreszierenden OLEDs ist zwar akzeptabel, aber auch hier sind immer noch Verbesserungen erwünscht.
6. Der Aufbau der OLEDs ist durch die Vielzahl organischer Schichten komplex und technologisch aufwändig; eine Reduktion der Schichtenanzahl ist für die Produktion wünschenswert, um die Anzahl der Produktionsschritte zu verringern, dadurch die Technologie zu vereinfachen und die Produktionssicherheit zu erhöhen.

15

Die oben genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig.

- 20 Bei phosphoreszierenden OLEDs wird üblicherweise eine Lochblockierschicht (HBL) folgend auf die Emitterschicht zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer verwendet. Diese Devicestrukturen werden meist nach dem Kriterium der maximalen Effizienz optimiert. Dabei kommt häufig BCP (Bathocuproin) als Lochblockiermaterial (HBM) zum Einsatz, womit sehr gute Effizienzen erzielt werden (z. B. D. F. O'Brien *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 442), allerdings mit dem entscheidenden Nachteil, dass die Lebensdauer der OLEDs mit BCP stark eingeschränkt ist. T. Tsutsui *et al.* (*Japanese J. Appl. Phys.* 1999, 38, L1502) geben als Grund für die schlechte Lebensdauer die geringe Stabilität von BCP an, so dass diese Devices nicht in hochwertigen Displays Verwendung finden können. Ein weiteres Lochblockiermaterial ist Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolato)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BALq). Damit konnte die Stabilität und Lebensdauer der Devices deutlich verbessert werden, allerdings mit dem Nebeneffekt, dass die Quanteneffizienz der Devices mit BALq deutlich (ca. 40 %) niedriger ist als mit BCP (T. Watanabe *et al.*, *Proc. SPIE* 2001, 4105, 175). Kwong *et al.* (*Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 162) erzielten damit Lebensdauern von 10000 h bei 100 cd/m^2 mit Tris(phenylpyridyl)iridium(III). Allerdings zeigte dieses Device nur eine Effizienz von 19 cd/A , was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Somit sind mit BALq

35

zwar gut ausdauernd möglich, insgesamt ist es jedoch kein zufriedenstellendes Lochblockiermaterial, da die erreichte Effizienz zu niedrig ist.

- Aus dieser Beschreibung geht klar hervor, dass die bislang verwendeten Lochblockiermaterialien (HBM), wie z. B. BCP oder BALq, zu unbefriedigenden Nebeneffekten führen. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an Lochblockiermaterialien, die in OLEDs zu guten Effizienzen führen, gleichzeitig aber auch zu hohen Lebensdauern. Es wurde nun überraschend gefunden, dass OLEDs, die bestimmte – im Folgenden aufgeführte – Heterocyclen, insbesondere Diazine und Triazine, als Lochblockiermaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Lochblockiermaterialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und gute Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, dass mit den neuen Lochblockiermaterialien nicht notwendigerweise eine Elektronentransportschicht verwendet werden muss, was einen technologischen Vorteil darstellt, und dass dadurch zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich gesenkt werden können, was einer höheren Leistungseffizienz entspricht.

15

- Die Verwendung von Triazinen, Pyrimidinen, Pyrazinen und Pyridazinen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen als Emissions- oder Ladungstransportmaterial ist in der Literatur bereits beschrieben. Diese Materialien wurden als fluoreszierende Emittier bzw. in Kombination mit fluoreszierenden Emittieren beschrieben. US 6352791 (Bosch) und US 6225467 (Xerox) beschreiben Triazine, insbesondere speziell substituierte Triazine, als Elektronentransportmaterialien in OLEDs. A. Bacher *et al.* (*Inorg. and Org. Electroluminescence (Int. Workshop on Electroluminescence)* 1996, 109-112) berichten eine dreifach höhere Effizienz, wenn zwischen AlQ_3 als Emittier und die Kathode Triazinderivate als Elektronentransportschicht eingebracht werden. Über die Lebensdauer wird keine Aussage gemacht. Pyrazine als Elektronentransportmaterialien werden beispielsweise beschrieben von T. Oyamada *et al.* (*Chem. Lett.* 2003, 32, 388). Andererseits können substituierte Pyrimidin- und Triazinderivate auch als Lochtransportmaterialien in OLEDs eingesetzt werden (US 5716722). In JP 2002212170 werden Triazinderivate als elektrofluoreszierende Verbindungen beschrieben, ebenso von J. Pang *et al.* (*J. Mater. Chem.* 2002, 12, 206).

20

25

30

35

(fluoreszierende) Emittter beschrieben sind. Insbesondere ist die Temperatur von fñhrenden Fachleuten auf dem Gebiet der phosphoreszierenden OLEDs beschrieben (R. C. Kwong, M. E. Thompson, S. R. Forrest *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 162), dass elektronenarme Heterocyclen, wie beispielsweise Triazine, als Lochblockiermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs zu sehr schlechten Lebensdauern, typischerweise im Bereich von weniger als 100 h bei Helligkeiten von 500 cd/m² fñhren, was weit hinter dem Stand der Technik zurñckliegt. Daraus hñtte ein Fachmann ableiten kñnnen, dass diese Kombination also ungeeignet ist, um eine technische Verbesserung zu erreichen. Dies lñsst keineswegs vermuten, dass damit gute Ergebnisse erzielt werden kñnnen.

10

Gegenstand der Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und eine Emissionsschicht, bestehend aus mindestens einem Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emittter dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die eine Verbindung gemñß Formel (1) enthñlt,



(Formel 1)

wobei fñr die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass mindestens zwei und maximal vier Q fñr Stickstoff stehen;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, NO₂, CN, N(R¹)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein kñnnen und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, -NR¹- oder eine aromatische Gruppe R¹ ersetzt sein kñnnen, oder ein aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein kñnnen oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen kñnnen, oder ein ùber eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe

35

jeweils 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein kñnnen oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen kñnnen, oder;

5

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R¹ bzw. R¹ mit R auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen kñnnen, und

10

Z ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konjugation mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe gemñß Formel (1) und den aromatischen Rest verknñpfen, eine gerade Zahl betrñgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein kñnnen oder ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R¹ oder Halogen substituiert sein kñnnen.

15

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen System im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthñlt, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit, wie beispielsweise sp³-hybridisierter C, O, N, etc. unterbrochen sein kñnnen. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diaryluoren, Triarylamln, etc. als aromatische Systeme verstanden werden.

25

Die OLED kann noch weitere Schichten enthalten, wie zum Beispiel Lochinjektionsschicht, Lochtransportsschicht, Elektroneninjectionsschicht und/oder Elektronentransportsschicht. Es sei allerdings darauf verwiesen, dass nicht notwendigerweise alle diese Schichten vorhanden sein mñssen. So wurde gefunden, dass erfindungsgemñße OLEDs, die eine Lochblockierschicht gemñß Formel (1) enthalten, weiterhin vergleichbar gute Effizienzen und Lebensdauern bei verringerter Betriebsspannung liefern, wenn keine Elektroneninjektions- und Elektronentransportsschichten verwendet werden.

30

Bevorzugt enthñlt die erfindungsgemñße Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemñß Formel (1), besonders bevorzugt mindestens 80 %, ganz besonders bevorzugt besteht diese nur aus Verbindungen gemñß Formel (1).

35

Bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) enthalten im Ring zwei oder drei Stickstoffatome. Es handelt sich dabei Diazine oder Triazine, also um Pyridazine (1,2-Diazine), Pyrimidine (1,3-Diazine), Pyrazine (1,4-Diazine), 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Triazine. Besonders bevorzugt sind Pyrimidine oder Triazine, insbesondere 1,2,4- und 1,3,5-Triazine.

5

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das Lochblockiermaterial auch mehr als eine solche Diazin- oder Triazineinheit enthalten kann.

10

Als besonders geeignete Lochblockiermaterialien haben sich Verbindungen erwiesen, die nicht planar aufgebaut sind. Während der Grundkörper (also der Sechsring des Diazins bzw. Triazins) immer planar aufgebaut ist, können entsprechende Substituenten (enthalten in R) für eine Abweichung der Gesamtstruktur von der Planarität sorgen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn mindestens einer der Substituenten R ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom (oder entsprechend auch Silicium, Germanium, Stickstoff, etc.) enthält, das dadurch näherungsweise tetraedrische (oder im Fall von Stickstoff pyramidale) Geometrie aufweist.

15

Bevorzugte Lochblockiermaterialien sind daher Verbindungen gemäß Formel (1), in denen mindestens ein Substituent R mindestens ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom enthält.

20

Um eine deutlichere Abweichung von der Planarität zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn dieses sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ein sekundäres, tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom ist, besonders bevorzugt ist ein tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom, ganz besonders bevorzugt ist ein quartäres Kohlenstoffatom. Unter einem sekundären, tertiären oder quartären Kohlenstoffatom wird ein Kohlenstoffatom mit zwei, drei bzw. vier Substituenten ungleich Wasserstoff verstanden.

25

30

Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), die in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirofluorenderivat, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat (bevorzugt verknüpft über die Position 9 und/oder 10) oder ein Tetraarylmethanderivat enthalten. Dabei kann die Diazin- bzw. Triazin- bzw. Tetrazineinheit beispielsweise auch auch in 9-Position des Fluorens bzw. in 6- und/oder 12-Position des Indenofluorens gebunden sein.

35

Ganz bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), die in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirofluorenderivat enthalten.

Die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) ist bevorzugt $> 100^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $> 120^\circ\text{C}$, ganz besonders bevorzugt $> 140^\circ\text{C}$. Es hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur von Verbindungen, in denen mindestens einer der Reste R ein Spirofluorenderivat enthält, meist in diesem Bereich liegen. Dies begründet die Bevorzugung dieser Materialien.

5

Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse (in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer) erzielt werden, wenn die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt, bevorzugt 5 bis 30 nm.

10

Weiterhin hat sich gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse, insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und Leistungseffizienz, erhalten werden, wenn zwischen der Lochblockierschicht und der Kathode bzw. der Elektroneninjektionsschicht keine Elektronentransportschicht eingebracht wird. Bevorzugt ist also eine erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung, die keine Elektronentransportschicht enthält. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP als Lochblockiermaterial ohne ETL deutlich kürzere Lebensdauern liefert.

15

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Mögliche Substituenten an der Spirofluoreneinheit bzw. den entsprechenden anderen Einheiten und auch den den Substituenten am Triazin sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen mit ähnlichen Lochblockiermaterialien herstellen.

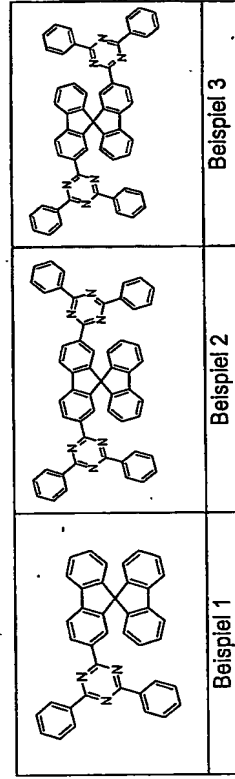
20

Beispiel 1

25

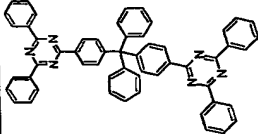
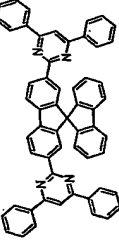
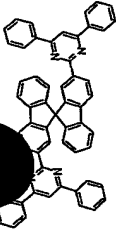
Beispiel 2

30



Beispiet 4	Beispiet 5	Beispiet 6
Beispiet 7	Beispiet 8	Beispiet 9
Beispiet 10	Beispiet 11	Beispiet 12
Beispiet 13	Beispiet 14	Beispiet 15
Beispiet 16	Beispiet 17	Beispiet 18

Beispiet 19	Beispiet 20	Beispiet 21
Beispiet 22	Beispiet 23	Beispiet 24
Beispiet 25	Beispiet 26	Beispiet 27
Beispiet 28	Beispiet 29	

		
Beispiel 30	Beispiel 31	Beispiel 32

Die Matrix für den phosphoreszierenden Emittler ist bevorzugt ausgewählt aus den Klassen der Carbazole, z. B. gemäß WO 00/057676, EP 01/202358 und WO 02/074015, der Ketone und Imine, z. B. gemäß DE 10317556.3, der Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, z. B. gemäß DE 10330761.3, der Silane, der polypodalen Metallkomplexe, z. B. gemäß DE 10310887.4, oder der Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen, z. B. gemäß EP 676461 und WO 99/40051; besonders bevorzugt sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen.

Der phosphoreszierende Emittler ist bevorzugt eine Verbindung, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

Besonders bevorzugt enthält der phosphoreszierende Emittler mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80, ganz besonders bevorzugt Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium, z. B. gemäß WO 98/01011, US 02/0034656, US 03/0022019, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/040257 und DE 10215010.9.

Bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trärgassublimation beschichtet werden. Dabei

werden die niedermolekularen Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren, wie z. B. Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahl-Druck), beschichtet.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

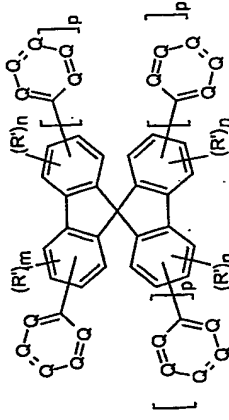
1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, die BALq als HBL enthalten.
2. Die Lebensdauer entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen, die BCP als HBL enthalten. Dadurch erhält man Vorrichtungen, deren Lebensdauer und Effizienz vergleichbar sind mit den besten Werten gemäß Stand der Technik und in denen nicht nur eine der beiden Eigenschaften gute Ergebnisse liefert, wie dies mit BALq oder BCP der Fall ist.
3. Die Betriebsspannungen sind in erfindungsgemäßen Vorrichtungen niedriger als in Vorrichtungen gemäß Stand der Technik.
4. Der Schichtaufbau kann vereinfacht werden, weil keine Elektronentransportschicht verwendet werden muss. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP statt Triazin ohne Elektronentransportschicht deutlich schlechtere Lebensdauern und Effizienzen liefert.
5. Wenn keine Elektronentransportschicht verwendet wird, ergibt sich ein weiterer Vorteil: Die Betriebsspannungen sind hier wesentlich geringer; dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz erheblich. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BALq statt Triazin in kaum verringerter Betriebsspannung resultiert.
6. Der Produktionsaufwand wird ohne Verwendung einer Elektronentransportschicht ebenfalls geringer. Dies ist ein erheblicher technologischer Vorteil im Produktionsprozess, da bei der herkömmlichen Herstellungsweise für jede organische Schicht ein separates Segment der Aufdampfanlage benötigt wird.

Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.

Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen sind Beispiele für organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgeleitet. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, das entsprechende erfindungsgemäße Design auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden. Diese sind also auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

10 Spirobluorene, die mit Triazinen substituiert sind, sind neu und somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind also weiterhin Verbindungen gemäß Formel (2), enthaltend mindestens eine Spirofluoreneinheit, dadurch gekennzeichnet, dass
15 mindestens eine Triazineinheit an das Spirofluoren gebunden ist,



Formel (2)

wobei R und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie oben unter Formel (1) definiert und die weiteren Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe,
20 dass drei Q für Stickstoff und zwei Q für CR stehen;
R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R oder F, Cl, Br, I, B(R¹)₂ oder B(OR¹)₂;
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 mit der
25 Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn p = 1 ist;
p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

Bei der Triazineinheit kann es sich erfindungsgemäß um 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Triazin handeln. Dabei können auch verschiedene Triazin-derivate in einer
30 Verbindung enthalten sein. Bevorzugt handelt es sich bei allen in einer Verbindung

enthaltene Triazine um das gleiche Triazin-derivat. Besonders bevorzugt handelt es sich um 1,3,5-Triazin oder um 1,2,4-Triazin.

Die Verknüpfung der Triazineinheit mit dem Spirofluoren erfolgt bevorzugt in Position 2 (bzw. 2', 7 oder 7'), also in *para*-Position zur Phenyl-Phenyl-Verknüpfung
5 des Spirofluorens.

In bevorzugten Strukturen gemäß Formel (2) gilt für die Symbole und Indizes Folgendes:

- 10 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können, oder eine aromatische oder heteroaromatische System mit 1 bis 30 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei
15 mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
20 m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;
die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (1) und (2) definiert.

In besonders bevorzugten Strukturen gemäß Formel (2) gilt für die Symbole und Indizes Folgendes:

- 25 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 10 aromatischen C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R, wie oben definiert, substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
30 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können, oder Br, I oder B(OR¹)₂;
35 m ist gleich 0;
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (2) definiert.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (2), in denen zwei Triazin-Einheiten vorhanden sind, die beide an dieselbe Fluoren-Untereinheit des Spirofluorens gebunden sind, bevorzugt in Position 2 und 7.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (2) können beispielsweise auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender Polymere oder auch als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Dafür eignen sich besonders Verbindungen gemäß Formel (2), die entsprechende Funktionalitäten enthalten, die sich zur Folgereaktion eignen, wie beispielsweise Halogene, insbesondere Brom und Iod, oder Boronsäuren oder entsprechende Derivate. So können diese Verbindungen u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirofluorene (z. B. gemäß EP-A-707020 oder EP-A-894107) oder Poly-dihydrophenanthrene (z. B. gemäß DE 10337346.2) einpolymertisiert werden. Diese Polymere oder Dendrimere können als Lochblockiermaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden.

Weiterhin können die Materialien gemäß Formel (2) auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten Lochblockiermaterialien gemäß Formel (2) umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylborsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (2) oder auch Polymeren oder Dendrimern, die diese Verbindungen enthalten, in elektronischen Vorrichtungen. Ebenso Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen, wie zum Beispiel organische Leuchtdioden, organische Solarzellen, organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen oder organische Laserdioden, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (2) oder ein entsprechendes Polymer oder Dendrimer enthalten.

Die Herstellung der OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation zur Optimierung der Effizienz bzw. der Farbe) angepasst wurde. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen wurde als Lochblockierschicht eine Verbindung gemäß Formel (1) verwendet und optional die Elektronentransportschicht

weggelassen. Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können wie beispielsweise in DE10330761.3 beschrieben dargestellt werden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH (Kaliumfluorid (sprühgetrocknet), Tri-*tert*-butylphosphin, Palladium(II)acetat) bezogen. 3-Chlor-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin wurde von SYNCEM OHG bezogen. 2',7'-Di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester wurde nach WO 02/077060 und 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin wurde nach US 5,438,138 dargestellt. Spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) wurde analog zu WO 02/077060 dargestellt.

Beispiel 1: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2',7'-di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren (TRI1)

Zu einer Suspension von 28.4 g (50.0 mmol) 2',7'-Di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 44.6 g (210.0 mmol) Triäthylphosphat wurden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben und die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wurde die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Toluol und aus Dichlormethan / iso-Propanol umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 385^\circ\text{C}$) sublimiert. Die Ausbeute betrug 39.9 g (44.8 mmol), entsprechend 89.5 % der Theorie. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8.89 (m, 2H), 8.65 (m, 8H), 8.14 (m, 2H), 8.06 (m, 2H), 7.86 (m, 2H), 7.61-7.50 (m, 12H), 7.47 (m, 2H), 6.79 (m, 2H), 1.16 (s, 18 H).

Beispiel 2: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TRI2)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2',7'-Di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) durch 22.8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32.3 g (41.5 mmol), entsprechend 82.9 % der Theorie. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8.90 (m, 2H), 8.64 (m, 8H), 8.14 (m, 2H), 8.09 (m, 2H), 8.01 (m, 2H), 7.61-7.49 (m, 12H), 7.45 (m, 2H), 7.15 (m, 2), 6.86 (m, 2H).

Beispiel 3: Synthese von 2,7-Bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-7'-yl)-di-tert-butylspiro-9,9'-bifluoren (TRI3)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei das 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin durch 3-Chlor-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 41.0 g (46.0 mmol), entsprechend 92.0 % der Theorie.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.74 (m, 2H), 8.12 (m, 4H), 7.75 (m, 2H), 7.59 (m, 4H), 7.53 (m, 4H), 7.45-7.30 (m, 14H), 6.76 (m, 2H) 1.14 (s, 18 H).

Beispiel 4: Deviceaufbau

Die folgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse verschiedener OLEDs, sowohl mit Lochblocktermaterialien gemäß Formel (1) wie auch mit BCP und BA1q als Vergleichsmaterialien. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken (außer der HBLs) waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

Gemäß dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden phosphoreszierende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT (HIL) 60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen als Baytron P von H. C. Starck; Poly-(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))

NaphDATA (HTL) 20 nm (aufgedampft; bezogen von SynTec; 4,4'-Tris(N-1-naphthyl-N-phenylamino)-triphenylamin)

S-TAD (HTL) 20 nm (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirofluoren)

(EML) 30 nm (aufgedampft); 10 % IrPPy in Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton als Matrixmaterial

(HBL) Materialien und Schichtdicken siehe Beispiele in Tabelle 1

AIQ₃ (ETL) nicht in allen Devices vorhanden (siehe Tabelle 1); wenn vorhanden: aufgedampft (bezogen von SynTec; Tris(8-hydroxychinolato)aluminium(III))

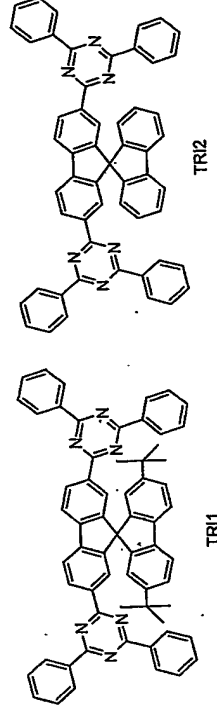
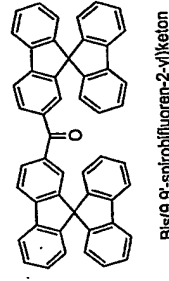
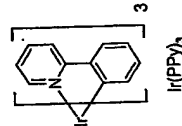
Ba-Al (Kathode) 3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² auf die Hälfte abgesunken ist.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen OLEDs und einiger Vergleichsbeispiele (mit BCP und BA1q) zusammengefasst (Beispiele 5 bis 8). In der

Tabelle 1 zeigt die Lochblockierschicht (Zusammensetzung und Schichtdicke) aufgeführt. Die anderen Schichten entsprechen dem oben genannten Aufbau. In Beispiel 5 wird TRI1 zusammen mit einer ETL verwendet, in Beispiel 6 ohne ETL. In Beispiel 7 wird TRI2 zusammen mit einer ETL verwendet, in Beispiel 8 ohne ETL.

Die oben bzw. in der Tabelle 1 verwendeten Abkürzungen entsprechen den folgenden Verbindungen:



TRI2

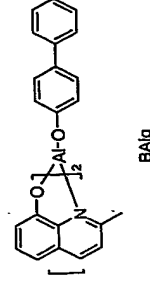
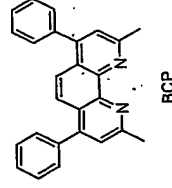
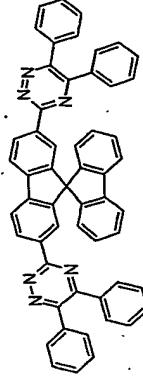


Tabelle 1:

Beispiel	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100 cd/m ²	Leistungseffizienz (lm/W) bei max. Effizienz	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10mA/cm ²
Beispiel 5a	TRI1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	33.5	4.3	22.1	0.39 / 0.57	780
Beispiel 5b (Vergleich)	BAIq (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	25.2	5.7	14.8	0.39 / 0.57	510
Beispiel 5c (Vergleich)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	32.6	4.8	18.2	0.39 / 0.57	360
Beispiel 6a	TRI1 (20 nm)	—	34.2	2.7	41.4	0.38 / 0.58	310
Beispiel 6b (Vergleich)	BAIq (20 nm)	—	24.8	5.2	14.7	0.39 / 0.58	240
Beispiel (Vergleich)	BCP (20 nm)	—	16.7	4.8	8.7	0.32/0.62	80

Beispiel 7a	TRI2 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	30.9	4.0	19.2	0.39 / 0.58	770
Beispiel 7b (Vergleich)	siehe Beispiele 5b und 5c						
Beispiel 8a	TRI2 (20 nm)	—	32.9	2.9	33.8	0.38 / 0.58	320
Beispiel 8b (Vergleich)	siehe Beispiele 6b und 6c						

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass phosphoreszierende OLEDs, die Lochblocktermaterialien gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (2) enthalten, hohe Effizienzen bei gleichzeitig langen Lebensdauern und niedrigen Betriebsspannungen aufweisen, wie man leicht den Beispielen aus Tabelle 1 entnehmen kann. Insbesondere ohne Verwendung einer Elektronentransportschicht werden sehr niedrige Betriebsspannungen und sehr hohe Leistungseffizienzen erhalten.

5

Patent

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und eine Emissionsschicht, bestehend aus mindestens einem Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,

5



(Formel 1)

10 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass mindestens zwei und maximal vier Q für Stickstoff stehen;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, NO₂, CN, N(R'¹)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R'¹)₂, Ge(R'¹)₂, Sn(R'¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, -NR¹- oder eine aromatische Gruppe R¹ ersetzt sein können, oder ein aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, oder ein über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, oder;
- R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R¹ bzw. R¹ mit R auch ein

10

Q

R

15

20

25

30

35

weitere mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, und ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konjugation mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe gemäß Formel (1) und den aromatischen Rest verknüpfen, eine gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können oder ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R¹ oder Halogen substituiert sein können.

10

2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lochinjektionsschicht und/oder eine Lochtransportschicht und/oder eine Elektroneninjectionsschicht und/oder eine Elektronentransportschicht enthalten ist.

15

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1) enthält.

20

4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht nur aus Verbindungen gemäß Formel (1) besteht.

25

5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (1) ausgesucht sind aus den Gruppen der Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Triazine.

30

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (1) ausgesucht sind aus den Gruppen der 1,2,4-Triazine oder der 1,3,5-Triazine.

35

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lochblockiermaterial mehr als eine Einheit gemäß Formel (1) enthält.

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Moleküle des Lochblockiermaterials nicht planar aufgebaut sind.

5

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass im Lochblockiermaterial mindestens ein Substituent R mindestens ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom enthält.

10

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom ein quartäres Kohlenstoffatom ist.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen gemäß Formel (1) in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Tetraarylmethanderivat oder ein Triptycenderivat enthalten ist.

15

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen gemäß Formel (1) in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorenderivat enthalten ist.

20

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) > 100 °C ist.

25

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt.

30

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix für den phosphoreszierenden Emittor ausgewählt ist aus den Klassen der Carbazole, Ketone, Imine, Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, Phosphazene, Sulfone, Sulfoxide, Silane, polypodalen Metallkomplexe oder Oligophenylene basierend auf Spirofluorenen.

35

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emittler eine Verbindung ist, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

5

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emittler mindestens ein Element enthält, ausgesucht aus den Elementen Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium.

10

18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden.

15

19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trägergassublimation beschichtet werden.

20

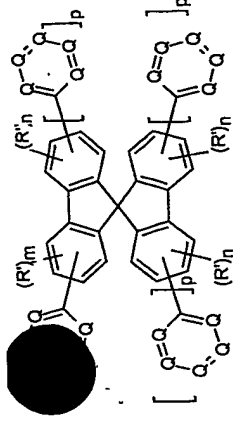
20. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren beschichtet werden.

21. Verwendung des Designs der elektronischen Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 für organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organische Solarzellen, organische Laserdioden oder Photorezeptoren.

22. Verbindungen gemäß Formel (2), enthaltend mindestens eine

9,9'-Spirofluoreneinheit, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Triazineinheit an das 9,9'-Spirofluoren gebunden ist,

30



Formel (2)

wobei R und R' dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 definiert und die weiteren Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der

5

Maßgabe, dass drei Q für Stickstoff und zwei Q für CR stehen;

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R oder F, Cl, Br, I, B(R')₂ oder B(OR')₂;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn p = 1 ist;

10

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

23. Verbindungen gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um 1,2,4-Triazin oder um 1,3,5-Triazin handelt.

15

24. Verbindungen gemäß Anspruch 22 und/oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole und Indizes gilt:

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 10 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R'C=CR', -C≡C-, -Si(R')₂, Ge(R')₂, Sn(R')₂, -O-, -S- oder -NR' ersetzt sein können, oder Br, I oder B(OR')₂;

25

m ist bei jedem Auftreten gleich 0;

30

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (1) und (2) definiert.

- 5 25. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Triazineinheiten vorhanden sind, die beide an dieselbe Fluoren-Untereinheit des Spirofluorens gebunden sind.

- 10 26. Polymere oder Dendrimere enthaltend ein oder mehrere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 25.

27. Verwendung von Verbindungen, Polymeren oder Dendrimern gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26 in elektronischen Vorrichtungen.

- 15 28. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische Leuchtdioden, organische Solarzellen, organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organische Laserdioden oder organische Photorezeptoren handelt.

Organisches Elektrolumineszenzelement

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung phosphoreszierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, indem in der Lochblockierschicht Materialien gemäß Formel (1) verwendet werden, bevorzugt Triazine, Pyrimidine, Pyridazine und Pyrazine.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013314

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 56 099.8
Filing date: 27 November 2003 (27.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 23 March 2005 (23.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.